

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-144505

(43)Date of publication of application : 21.05.2002

---

(51)Int.Cl.

B32B 27/32

---

(21)Application number : 2000-350874

(71)Applicant : JAPAN POLYCHEM CORP

(22)Date of filing : 17.11.2000

(72)Inventor : FUJIMURA KAZUMASA  
INAGAKI HITOSHI  
KONNO MOTONORI

---

## (54) POLYOLEFIN-BASED LAMINATED SOFT SHEET

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyolefin-based soft sheet having excellent surface hardness, glossiness, transparency, softness, and surface appearance.

SOLUTION: The laminated sheet has an inside layer and surface layers of both surface sides. The surface layers are composed by using a propylene-based polymer which is manufactured by using a metallocene catalyst, and has a durometer hardness of 60 or higher and a Q value of 1.5-3.5. The inside layer is composed by using an ethylene- $\alpha$ -olefin random copolymer which has an ethylene unit of 50-98 wt.%, a density of 0.860-0.910 g/cm<sup>3</sup>, and an MFR of 1-50 g/10 min., and is polymerized preferably by using the metallocene catalyst. As a result, the laminated soft sheet having a surface roughness of 25 nm or less, a tension modulus of 200 MPa or less, and a haze per 100  $\mu$ m thickness of 1.5% or less can be obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-144505

(P2002-144505A)

(43) 公開日 平成14年5月21日 (2002.5.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 3 2 B 27/32

識別記号

F I

B 3 2 B 27/32

データベース (参考)

Z 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-350874 (P2000-350874)

(22) 出願日 平成12年11月17日 (2000.11.17)

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 藤村 和昌

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

(72) 発明者 稲垣 均

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

(72) 発明者 金野 元紀

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系積層軟質シート

(57) 【要約】

【課題】 表面硬度、光沢性、透明性、柔軟性及び表面外観に優れたポリオレフィン系軟質シートを提供することを課題とする。

【解決手段】 内部層とその両表面側の表面層とを有する積層シートを形成するにあたり、表面層に、メタロセン触媒を用いて製造された、デュロメーター硬さが60以上、Q値が1.5~3.5のプロピレン系重合体を用いる。一方、内部層にエチレン単位が50~98重量%で密度が0.860~0.910 g/cm<sup>3</sup>、MFRが1~50 g/10分の、好ましくはメタロセン触媒で重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を用いる。これにより、表面粗さが25 nm以下、引張弾性率が200 MPa以下、厚み100  $\mu$ mあたりのヘイズが1.5%以下の積層軟質シートを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】構成層として少なくとも内部層と該内部層の両表面側に設けられた表面層とを有する積層シートであって、前記表面層はメタロセン触媒を使用して製造され、Q値が1.5～3.5、デュロメーター硬さが60以上のプロピレン系重合体により形成され、前記シートの引張弾性率が200MPa以下、厚み100 $\mu$ mあたりのヘイズが1.5%以下、表面粗さが25nm以下であるポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項2】表面層を構成するプロピレン系重合体は、密度が0.880～0.905g/cm<sup>3</sup>でMFRが1～50g/10分である請求項1記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項3】表面層を構成するプロピレン系重合体は、熔融粘度が4500～8000ポイズである請求項1または2記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項4】表面層を構成するプロピレン系重合体は、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項1～3いずれか1項記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項5】シートのヘイズが厚み100 $\mu$ mあたり1.2%以下、表面粗さが20nm以下である請求項1～4いずれか1項記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項6】内部層はメタロセン触媒を使用して製造され、Q値が1.5～3.5のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項1～5いずれか1項記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項7】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の密度が0.860～0.910g/cm<sup>3</sup>でMFRが1～50g/10分である請求項1～6いずれか1項記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項8】表面層を構成するプロピレン系重合体のQ値と内部層を構成するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のQ値の差（絶対値）が1.5以下である請求項1～7いずれか1項記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項9】全シートの厚みが0.1～3mmであり、両表面側に設けられた表面層の合計厚みが全シート厚みに対して2～40%である請求項1～8いずれか1項記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項10】シートの表面光沢が115%以上である請求項1～9いずれか1項記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項11】内部層を形成する樹脂材料の熔融粘度 $\nu$ 2と、表面層を形成する樹脂材料の熔融粘度 $\nu$ 1との比（ $\nu$ 2/ $\nu$ 1）が1以上である請求項1～10いずれか1項記載のポリオレフィン系積層軟質シート。

【請求項12】構成層として少なくとも内部層と該内部層の両表面側に設けられた表面層とを有する積層シート

であって、前記表面層はメタロセン触媒を使用して製造され、Q値が1.5～3.5、デュロメーター硬さが60以上のプロピレン系重合体により形成され、前記内部層はメタロセン触媒を使用して製造され、Q値が1.5～3.5のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体により形成され、前記シートの引張弾性率が200MPa以下、厚み100 $\mu$ mあたりのヘイズが1.5%以下、表面粗さが25nm以下、表面光沢が115%以上であるポリオレフィン系積層軟質シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面硬度、表面光沢性、柔軟性、及び透明性に優れたポリオレフィン系積層軟質シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、軟質シートとしては、可塑剤を含む軟質塩化ビニル樹脂が広く使用されてきた。しかし、軟質塩化ビニル樹脂は、可塑剤やモノマーのブリードアウトによる外観不良の問題があり、また焼却時の塩化水素の発生に起因する酸性雨が社会的問題となるなど、種々のマイナス要因を抱えた状態にある。

【0003】これに対し、上記軟質塩化ビニル樹脂に代わる軟質樹脂として、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマーなどのエチレンを主体とするものが開発されている。しかしながら、これらエチレンを主体とする軟質樹脂をシートに加工した場合、透明性、表面光沢性等が軟質塩化ビニル樹脂シートに比べて劣る上、シートの表面硬度が十分でなく、表面が傷つきやすいという欠点がある。

【0004】一方、表面硬度の高いプロピレン系樹脂を用いることも提案されているが、プロピレン系樹脂の場合は、柔軟性が不足するという欠点がある。プロピレン系樹脂に柔軟性を持たせる手段として、 $\alpha$ -オレフィンをコモノマーとして含むプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いることもできるが、柔軟性を付与するためには多量の $\alpha$ -オレフィンが必要となり、エチレン系樹脂と同様に表面硬度が低下する。

【0005】本発明者らは、先に特定のポリオレフィンを用いた3層構造の積層シートとすることによって、高い表面硬度、優れた光沢性、透明性、及び柔軟性を兼ね備えた軟質シートが得られることを見出し、提案した（特開2000-6336）。本発明者らは上記先願発明を基に更に発展的に検討した結果、表面層を特定のプロピレン系重合体で構成することにより表面外観及び表面光沢を顕著に改善でき、かつ容易に該シートを製造できることを見出し、本発明を完成したものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、表面硬度、光沢性、透明性、柔軟性及び表面外観に優れたポリオレフィン系軟質シートを提供することを課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、構成層として少なくとも内部層と該内部層の両表面側に設けられた表面層とを有する積層シートであって、前記表面層はメタロセン触媒を使用して製造され、Q値が1.5～3.5、デュロメーター硬さが60以上のプロピレン系重合体により形成される。そして、前記シートの引張弾性率は200MPa以下、好ましくは150MPa以下、ヘイズは厚さ100μmあたりで1.5%以下、好ましくは1.2%以下、表面粗さが25nm以下、好ましくは20nm以下であるポリオレフィン系積層軟質シートを提供する。

【0008】本発明のポリオレフィン系積層軟質シートは、引張弾性率が200MPa以下という高い柔軟性と、厚み100μmあたりのヘイズが1.5%以下という高い透明性と、表面粗さが25nm以下であるという優れた外観特性とを備え、かつ表面硬度がデュロメーター硬さで60以上という高硬度が達成されたものである。このような高い柔軟性と透明性及び表面硬度をすべて兼ね備えたポリオレフィン系の軟質シートは、本発明においてはじめて見いだされたものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。本発明の積層軟質シートは、構成層として、少なくとも内部層と、該内部層の両表面側に設けられた表面層とを有する積層シートである。

【0010】前記表面層に関する諸物性の内、デュロメーター硬さとは、JIS-K7215に準拠して測定した硬度、また、引張弾性率とはJIS-K7127に準拠して測定した値、また、ヘイズ(haze)とはJIS-K7105に準拠して測定した値、表面光沢とはJIS-K7105に準拠して測定した値、表面粗さはJIS-B0601に準じて測定した中心線平均粗さ(Ra)をそれぞれ示す。

【0011】本発明においてはじめて見いだされた、このような物性を有する積層軟質シートは、前記表面層及び内部層に各々適切な樹脂材料を用いることにより得ることができる。

## 【0012】(1) 表面層

本発明の表面層は、メタロセン触媒を使用して製造され、Q値が1.5～3.5、好ましくは1.7～3.3、デュロメーター硬さが60以上、好ましくは63～73であるプロピレン系重合体により形成されている。ここに、Q値とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比(Mw/Mn)として定義され、分子量分布の尺度となるものである。Q値が小さいほど分子量分布がシャープであることを意味する。

【0013】かかるプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体、あるいはプロピレンとエチレン又は他のα-オレフィンとのランダム共重合体、又はそれらの混合物が挙げられる。

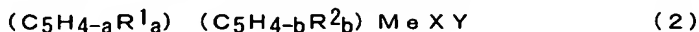
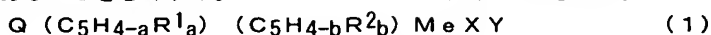
【0014】前記ランダム共重合体におけるモノマーとしては、好ましくは、エチレン又は炭素数4～12のα-オレフィンであり、具体的にはエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1等が挙げられる。前記ランダム共重合体中、プロピレンから誘導される構成単位(以下、「プロピレン単位」という)の好ましい割合は、全構成単位中90～99重量%であり、α-オレフィンから誘導される構成単位(以下、「モノマー単位」という)は1～10重量%である。

【0015】これらのうち、本発明で用いるプロピレン系重合体として特に好ましいものは、プロピレンとエチレン及び/又はブテン-1とのランダム共重合体である。上記プロピレン系重合体は、好ましくは、JIS-K7112(23℃)に準拠して測定された密度が0.880～0.905g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.885～0.904g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.890～0.903g/cm<sup>3</sup>である。密度が上記範囲を上回ると柔軟性が不足し、密度が上記範囲を下回ると表面硬度が不足する。

【0016】上記プロピレン系重合体は、JIS-K7210(230℃、2.16kg荷重)に準拠して測定されたMFR(メルトフローレート)が、好ましくは1～50g/10分、より好ましくは1.5～40g/10分、さらに好ましくは2～30g/10分である。MFRが上記範囲を超えると熔融張力が不足してシートの押出成形性が不良となり、MFRが上記範囲未満では積層シート成形時に流動不良となって厚み変動を起こす。Q値としては、1.5～3.5、好ましくは1.8～3.3の範囲から選択される。熔融粘度としては、4500～8000ポイズ、好ましくは4800～7000ポイズの範囲から選択される。このような諸物性を有するプロピレン系重合体は、後に示すメタロセン触媒を使用してプロピレン等を重合することにより、容易に製造することができる。

【0017】本発明で使用するメタロセン触媒とは、メタロセン系遷移金属化合物(A)と、イオン交換性層状珪酸塩(B)とから成る触媒、又は、必要に応じて(A)、(B)に加えて、更に有機アルミニウム化合物(C)を含む触媒である。以下、これらを成分A、成分B、成分Cと呼ぶことがある。

【0018】まず、メタロセン系遷移金属化合物(A)について説明する。成分Aは次の一般式(1)又は(2)で示される。



【ここで、 $C_5H_4-aR^1_a$ および $C_5H_4-bR^2_b$ は、それぞれ共役五員環配位子を示し、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基であって、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基または炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、Meはジルコニウムまたはハフニウムを示し、XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルアミド基、トリフルオロメタンスルホン酸基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、共役五員環配位子上の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。隣接する2個のR<sup>1</sup>または2個のR<sup>2</sup>がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。aおよびbは $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>を有する2個の五員環配位子は、基Qを介しての相対位置の観点において、Meを含む平面に関して非対称である。】

【0019】Qは、上記したように、二つの共役五員環配位子 $C_5H_4-aR^1_a$ および $C_5H_4-bR^2_b$ を架橋する結合性基であって、具体的には、例えば(イ)炭素数1～20、好ましくは1～6の2価の炭化水素基、具体的には、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン等、(ロ)炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基を有するシリレン基、(ハ)炭素数1～20、好ましくは1～12、の炭化水素基を有するゲルミレン基がある。なお、2価のQ基の両結合手間の距離は、その炭素数の如何に関わらず、Qが鎖状の場合には4原子程度以下、就中3原子以下であることが、Qが環状基を有するものである場合は当該環状基+2原子程度以下、就中当該環状基のみであることが、それぞれ好ましい。従って、アルキレン基の場合はエチレンおよびイソプロピリデン(結合手間の距離は2原子および1原子)が、シクロアルキレン基の場合はシクロヘキシレン(結合手間の距離がシクロヘキシレン基のみ)が、アルキルシリレン基の場合は、ジメチルシリレン(結合手間の距離が1原子)が、それぞれ好ましい。Meは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、ジルコニウムまたはハフニウムが好ましい。

【0020】XおよびYは、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なってもよくて、(イ)水素、(ロ)ハロゲン(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくは塩素)、(ハ)炭素数1～20の炭化水素基、(ニ)炭素数1～20のアルコキシ基、(ホ)炭素数1～20のアルキルアミド基、(ヘ)炭素数1～20のリン含有炭化水素基、(ト)炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基または(チ)トリフルオロメタンスルホン酸基を示す。

【0021】R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、共役五員環配位子上の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基、炭素数2～20のリン含有炭化水素基、炭素数2～20の窒素含有炭化水素基または炭素数2～20のホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個のR<sup>1</sup>同士または2個のR<sup>2</sup>同士がそれぞれω一端で結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。そのような場合の代表例としてはシクロペンタジエニル基上の隣接する2つのR<sup>1</sup>(あるいはR<sup>2</sup>)が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているもの(すなわちインデニル基およびフルオレニル基)および縮合七員環を形成しているもの(すなわちアズレニル基)がある。aおよびbは $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。

【0022】上記一般式(1)で示されるメタロセン化合物の非限定的な例として、下記のを挙げるができる。なお、これらの化合物は、単に化学的名称のみで示称されているが、その立体構造が本発明で言う非対称性を持つものであることは言うまでもない。Meとしてジルコニウムの場合のみを例示したが、代わりにハフニウムをそのまま置換して指称することができる。

【0023】シリレン架橋五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば

(1)ジメチルシリレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、(2)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(3)ジメチルシリレンビス{1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、(4)メチルフェニルシリレンビス{1-(2,4-ジメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(5)メチルフェニルシリレンビス{1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、(6)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジメチル、(7)ジメチルシリレンビス{1-(2-エチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(8)ジメチルシリレン{1-(2-エチル-4-フェニル-4,5,6,7,8-ペンタヒドロアズレニル)}{1-(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)}ジルコニウムジクロリド、(9)ジメチルシリレンビス{1-(2-エチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

【0024】アルキレン基で架橋した五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば、(1)エチレン-1,2-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、(2)エチレン-1,2-ビス{1-(2,4-ジメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(3)

エチレン-1, 2-ビス〔1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)〕ジルコニウムジクロリド、(4) エチレン-1, 2-ビス〔1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)〕ジルコニウムジクロリド、(5) エチレン-1, 2-ビス〔1-〔2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル〕〕ジルコニウムジクロリド等が例示される。

【0025】ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、リンあるいは窒素を含む炭化水素残基で架橋した五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば、(1) ジメチルゲルミレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルゲルミレンビス〔1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)〕ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルゲルミレンビス〔1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)〕ジルコニウムジクロリド、(4) フェニルホスフィノビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、(5) フェニルアミノビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド等が例示される。これらの錯体のなかで特に好ましいものは、アズレン骨格を有する錯体である。

【0026】一般式(2)で示されるメタロセン系遷移金属化合物としては、次のような化合物を例示することができる。

(1) ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、(2) ビス〔1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)〕ジルコニウムジクロリド、(3) ビス〔1-〔2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル〕〕ジルコニウムジクロリド、(4) ビス〔1-(2, 4-ジメチルインデニル)〕ジルコニウムジクロリド、(5) ビス〔1, 1'-〔2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル〕〕ジルコニウムジクロリド(6) ビス〔1, 1'-〔2-メチル-4-(4-クロロ-2-ナフチル)-4H-アズレニル〕〕ジルコニウムジクロリド(7) ビス〔1, 1'-〔2-エチル-4-フェニル-4H-アズレニル)〕ジルコニウムジクロリド(8) ビス〔1, 1'-〔2-メチル-4-フェニルヘキサヒドロアズレニル)〕ジルコニウムジクロリド(9) ビス〔1, 1'-〔2-メチル-4-(4-クロロフェニル)ヘキサヒドロアズレニル)〕ジルコニウムジクロリド(10) ビス〔1, 1'-〔2-メチル-4-(4-クロロ-2-ナフチル)ヘキサヒドロアズレニル)〕ジルコニウムジクロリド(11) ビス(1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(12) ビス〔1-(2-メチル-4-フェニル-4H-フルオレニル)〕ジルコニウムジクロリド。ここで、Meとしてジルコニウムの場合のみを例示したが、代わりにハフニウムをそのまま置換して指称することができる。

【0027】なお、一般式(1)で示されるメタロセン系遷移金属化合物は、表面層を構成するプロピレン系重

合体及び内部層を構成するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造にあたり、共に有効である。一方、一般式(2)で示されるメタロセン系遷移金属化合物は、主として、内部層を構成するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造に使用される。

【0028】次に、イオン交換性層状珪酸塩(B)を説明する。イオン交換性層状珪酸塩は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる珪酸塩化合物であり、含有するイオン交換可能なものを指称する。大部分のイオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、イオン交換性層状珪酸塩は特に、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。具体例としては、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイト等のカオリン族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト等のスメクタイト族、パーミキュライト等のパーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。

【0029】これらの中では、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、ベントナイト、テニオライト等のスメクタイト族、パーミキュライト族、雲母族が好ましい。なお、成分Bとして、水銀圧入法を測定した半径が20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/g未満の化合物を用いた場合には、高い重合活性が得難い傾向があるので、0.1cc/g以上、特に0.3~5cc/gのものが好ましい。また、成分Bは特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、成分Bに化学処理を施すことも好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。

【0030】具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることもできる。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれ

る。また層状物質層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。

【0031】インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 等の陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$  [Rはアルキル、アリール等]等の金属アルコラート、 $[Al_3O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これらの化合物は、単で用いても、また2種類以上共存させて用いてもよい。これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ 等の金属アルコラート等を加水分解して得た重合物、 $SiO_2$ 等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。成分Bはそのまま用いてもよいし、加熱脱水処理した後用いてもよい。また、単独で用いても、上記固体の2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】イオン交換性層状珪酸塩としては、塩類で処理される前の、イオン交換性層状珪酸塩の含有する交換可能な1族金属陽イオンの40%以上、好ましくは60%以上を、下記に示す塩類より解離した陽イオンと、イオン交換することが好ましい。このようなイオン交換を目的とした塩類処理で用いられる塩類は、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸から成る群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物であり、更に好ましくは、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $F$ 、 $PO_4$ 、 $SO_4$ 、 $NO_3$ 、 $CO_3$ 、 $C_2O_4$ 、 $OCOCH_3$ 、 $CH_3COCHCOCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $O(NO_3)_2$ 、 $O(C_2O_4)_2$ 、 $O(SO_4)$ 、 $OH$ 、 $O_2C_2H_5$ 、 $OC_2H_5$ 、 $OCOH$ 、 $OCOC_2H_5$ 、 $C_2H_4O_4$ および $C_6H_5O_7$ から成る群より選ばれる少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物である。

【0033】具体的には、 $CaCl_2$ 、 $CaSO_4$ 、 $CaC_2O_4$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $Sc(OCOCH_3)_2$ 、 $ScF_3$ 、 $ScBr_3$ 、 $Y(OCOCH_3)_3$ 、 $LaPO_4$ 、 $La_2(SO_4)_3$ 、 $Sm(OCOCH_3)_3$ 、 $SmCl_3$ 、 $Yb(NO_3)_3$ 、 $Yb(C_2O_4)_3$ 、 $Ti(OCOCH_3)_4$ 、 $Ti(CO_3)_2$ 、 $Ti(SO_4)_2$ 、 $TiF_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Zr(OCOCH_3)_4$ 、 $Zr(CO_3)_2$ 、 $Zr(NO_3)_4$ 、 $ZrOCl_2$ 、 $Hf(SO_4)_2$ 、 $HfBr_4$ 、 $HfI_4$ 、 $V(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $VOSO_4$ 、 $VC$

$14$ 、 $VBr_3$ 、 $Nb(CH_3COCHCOCH_3)_5$ 、 $Nb_2(CO_3)_5$ 、 $Ta_2(CO_3)_5$ 、 $Ta(NO)_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $Cr(OCOCH_3)_2OH$ 、 $Cr(NO_3)_3$ 、 $Cr(C_2O_4)_3$ 、 $MoOCl_4$ 、 $MoCl_3$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoF_6$ 、 $WCl_4$ 、 $WBr_5$ 、 $Mn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 、 $Fe(OCOCH_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeSO_4$ 、 $Co(OCOCH_3)_2$ 、 $Co_3(PO_4)_2$ 、 $CoBr_2$ 、 $NiCO_3$ 、 $NiC_2O_4$ 、 $Pb(OCOCH_3)_4$ 、 $Pb(OOC_2H_5)_2$ 、 $PbCO_3$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 、 $CuI_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuC_2O_4$ 、 $Zn(OCOCH_3)_2$ 、 $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Cd(OCOCH_2CH_3)_2$ 、 $CdF_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $Al_2(C_2O_4)_3$ 、 $Al(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $GeCl_4$ 、 $GeBr_4$ 、 $Sn(OCOCH_3)_4$ 、 $Sn(SO_4)_2$ 等が挙げられる。

【0034】酸処理は表面の不純物を除くほか、結晶構造の $Al$ 、 $Fe$ 、 $Mg$ 等の陽イオンの一部または全部を溶出させることができる。酸処理で用いられる酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、リン酸、酢酸から選択される。処理に用いる塩類および酸は、2種以上であってもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる場合においては、塩類処理を行った後、酸処理を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、および塩類処理と酸処理を同時に行う方法がある。

【0035】塩類および酸による処理条件は、特に制限されないが、通常、塩類および酸濃度は、0.1~30重量%、処理温度は室温~沸点、処理時間は、5分~24時間の条件を選択して、イオン交換性層状珪酸塩に含有される少なくとも一種の化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は、一般的には水溶液で用いられる。

【0036】上記塩類処理および/または酸処理に当たり、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒等で形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理などの化学処理を併用してもよい。これらイオン交換性層状珪酸塩には、通常吸着水および層間水が含まれる。本発明においては、これらの吸着水および層間水を除去して成分Bとして使用するのが好ましい。

【0037】ここで吸着水とは、イオン交換性層状珪酸塩の化合物粒子の表面あるいは結晶破面に吸着された水で、層間水は結晶の層間に存在する水である。本発明では、加熱処理によりこれらの吸着水および/または層間水を除去して使用することができる。イオン交換性層状珪酸塩の吸着水および層間水の加熱処理方法は特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水等の方法が用いられる。加熱の際の温度は、イオン交換性層状珪酸塩および層間イオンの種類によるために一概に規定できないが、層間水が残存しないように、100℃以上、好ましくは150℃以上であるが、構造破壊を生じるような高

温条件（加熱時間にもよるが例えば800℃以上）は好ましくない。また、空気流通下での加熱等の架橋構造を形成させるような加熱脱水方法は、触媒の重合活性が低下し、好ましくない。加熱時間は0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、除去した後の成分Bの水分含有率が、温度200℃、圧力1mmHgの条件下で2時間脱水した場合の水分含有率を0重量%とした時、3重量%以下、好ましくは1重量%以下であることが好ましい。

【0038】また成分Bは、平均粒径が5μm以上の球状粒子を用いるのが好ましい。より好ましくは、平均粒径が10μm以上の球状粒子を用いる。更に好ましくは平均粒径が10μm以上100μm以下の球状粒子を用いる。ここでいう平均粒径は、粒子の光学顕微鏡写真（倍率100倍）を画像処理して算出した数平均の粒径で表す。また成分Bは、粒子の形状が球状であれば天然物あるいは市販品をそのまま使用してもよいし、粒径、分径、分別等により粒子の形状および粒径を制御したものを用いてもよい。

【0039】ここで用いられる造粒法は例えば攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、ブリケットティング、コンパクティング、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法、液中造粒法、圧縮成型造粒法等が挙げられるが成分Bを造粒することが可能な方法であれば特に限定されない。造粒法として好ましくは、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、流動層造粒法が挙げられ、特に好ましくは攪拌造粒法、噴霧造粒法が挙げられる。尚、噴霧造粒を行う場合、原料スラリーの分散媒として水あるいはメタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の有機溶媒を用いる。好ましくは水を分散媒として用いる。球状粒子が得られる噴霧造粒の原料スラリー液の成分Bの濃度は0.1～70%、好ましくは1～50%、特に好ましくは5～30%である。球状粒子が得られる噴霧造粒の熱風の入り口の温度は、分散媒により異なるが、水を例にとると80～260℃、好ましくは100～220℃で行う。

【0040】また造粒の際に有機物、無機溶媒、無機塩、各種バインダーを用いてもよい。用いられるバインダーとしては例えば砂糖、デキストロース、コーンシロップ、ゼラチン、グルー、カルボキシメチルセルロース類、ポリビニルアルコール、水ガラス、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、アルコール類、グリコール、澱粉、カゼイン、ラテックス、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、タール、ピッチ、アルミナゾル、シリカゲル、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等が挙げられる。

【0041】上記のように得られた球状粒子は、重合工程での破碎や微粉の抑制をするためには0.2MPa以上の圧縮破壊強度を有することが好ましい。このような

粒子強度の場合には、特に予備重合を行う場合に、粒子性状改良効果が有効に発揮される。

【0042】成分A及び成分Bに加えて、任意成分として使用される有機アルミニウム化合物（成分C）としては、次の一般式（3）で示される化合物が適当である。



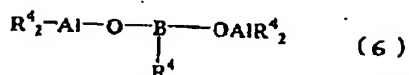
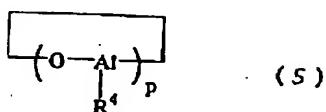
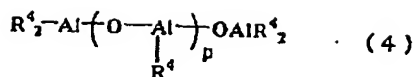
本発明ではこの式で表される化合物を単独で、複数種混合してあるいは併用して使用することができる。また、この使用は触媒調製時だけでなく、予備重合あるいは重合時にも可能である。この式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Xは、ハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を示す。nは1～3の、mは1～2の整数である。R<sup>3</sup>としてはアルキル基が好ましく、またXは、それがハロゲンの場合には塩素が、アルコキシ基の場合には炭素数1～8のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数1～8のアミノ基が、好ましい。したがって、好ましい化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドريد、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドريد、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、m=1、n=3のトリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムヒドريدである。さらに好ましくは、R<sup>3</sup>が炭素数1～8であるトリアルキルアルミニウムである。

【0043】本発明で使用するメタロセン触媒の他の例として、前記メタロセン系遷移金属化合物（成分A）を、アルミニウムオキシ化合物（成分D）と組み合わせた触媒が挙げられる。この場合も、任意成分として有機アルミニウム化合物（成分C）を併用することができる。アルミニウムオキシ化合物（成分D）としては、具体的には次の一般式（4）、（5）及び（6）で表される化合物が挙げられる。

【0044】

【化1】

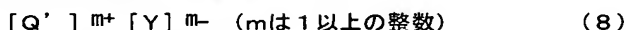




【0045】上記の各式中、 $R^4$ は、水素原子又は炭化水素残基、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6の炭化水素残基を示す。また、複数の $R^4$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、 $p$ は0～40、好ましくは2～30の整数を示す。

【0046】一般式(4)及び(5)で表される化合物は、アルモキサンとも呼ばれる化合物であって、一種類のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる。具体的には、(a)一種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、(b)二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。これらの中では、メチルアルモキサン又はメチルイソブチルアルモキサンが好ましい。

【0047】一般式(6)で表される化合物は、一種類



式中、 $Q'$ はイオン性化合物のカチオン成分であり、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン等が挙げられ、更には、それ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げることができる。これらのカチオンは、特表平1-501950号公報等の開示されているようなプロトンを与えることができるカチオンだけでなく、プロトンを与えないカチオンでも良い。これらのカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、NNジメチルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキシニウム、トリエチルオキシニウム、ピリリウム、また、銀イオン、金イオ

のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと次の一般式(7)で表されるアルキルボロン酸との10:1~1:1(モル比)の反応により得ることができる。一般式(7)中、 $R^5$ は、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6の炭化水素残基またはハロゲン化炭化水素基を示す。



具体的には以下の様な反応生成物が例示できる。

- (a) トリメチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1の反応物
- (b) トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1反応物
- (c) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の1:1:1反応物
- (d) トリメチルアルミニウムとエチルボロン酸の2:1反応物
- (e) トリエチルアルミニウムとブチルボロン酸の2:1反応物

【0048】本発明で使用するメタロセン触媒の、もう一つ他の例として、前記メタロセン系遷移金属化合物(成分A)を、成分Aと反応して安定なイオンを形成するような、特定化合物(成分E)と組み合わせた触媒が挙げられる。この場合も、任意成分として有機アルミニウム化合物(成分C)を併用することができる。

【0049】この特定化合物(E)とは、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物、或いは親電子性化合物であり、メタロセン化合物と反応して安定なイオンとなって重合活性種を形成するものである。このうち、イオン性化合物は一般式(8)で表される。

ン、白金イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

【0050】また、 $Y$ はイオン性化合物のアニオン成分であり、メタロセン化合物と反応して安定なアニオンとなる成分であって、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられる。具体的には、テトラフェニルホウ素、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-(*t*-ブチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(*t*-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラフェニルガリウム、テトラキ

ス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(tert-ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リン、テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素、テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモン、デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等が挙げられる。

【0051】また、親電子性化合物としては、ルイス酸化合物として知られているもののうち、メタロセン化合物と反応して安定なイオンとなって重合活性種を形成するものであり、種々のハロゲン化金属化合物や個体酸として知られている金属酸化物等が挙げられる。具体的には、ハロゲン化マグネシウムやルイス酸性無機化合物等が例示される。これらの触媒成分は、適宜、無機固体担体、有機固体担体等に担持して使用することもできる。担持の例としては、特開昭61-296008、特開平1-101315、特開平5-301917等に記載されている方法が挙げられる。

【0052】＜触媒の形成＞成分A、成分Bならびに必要なに応じて用いられる成分Cからなるメタロセン触媒を、重合槽内であるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは不存在下に接触させることにより調整することができる。成分Aと、成分D又は成分Eを組み合わせた場合も同様である。また、上記触媒は、オレフィンの存在下で予備重合を行ったものであっても良い。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、スチレン、ジビニルベンゼン等が用いられる。

【0053】＜重合＞本発明に用いるプロピレン系重合体の重合は、メタロセン触媒と所要のモノマーとを混合接触させることにより行われる。反応系中の各モノマーの量比は経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給することも便利であるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させることも可能である。また、共重合反応比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加することもできる。

【0054】重合様式は、触媒成分と各モノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式の方法を採用することができる。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるバルク法、溶液重合法あるいは実質的に液体溶媒を用いず各モノマーを実質的にガス状に保つ気相法を採用することができる。また、連続重合、回分式重合にも適用される。スラリー重合の場合には、重合溶媒としてヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素

の単独あるいは混合物を用いることができる。

【0055】重合時条件としては、重合温度が-78～160℃、好ましくは0～150℃であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。また、重合圧力は0～90kg/cm<sup>2</sup>・G、好ましくは0～60kg/cm<sup>2</sup>・G、特に好ましくは1～50kg/cm<sup>2</sup>・Gが適当である。

【0056】表面層を形成する樹脂材料には、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、上記プロピレン系重合体に加えて更に必要に応じ他の付加的成分を配合することができる。かかる付加的な任意成分としては、通常のポリオレフィン用に使用される酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、結晶造核剤、中和剤、金属不活性剤、着色剤、分散剤、過酸化剤、充填剤、蛍光増白剤、及び上記プロピレン系重合体以外の樹脂、エラストマー等が挙げられる。

【0057】(2) 内部層

本発明においては、内部層を構成する樹脂材料としては特に限定されず、通常のポリオレフィンシート材料に採用されているものをいずれも使用することができるが、上述した所望の柔軟性及び透明性を得るためには、エチレン-α-オレフィンランダム共重合体を主体とするものを用いるのが好ましい。

【0058】ここで、前記エチレン-α-オレフィンランダム共重合体のモノマーであるα-オレフィンとしては、好ましくは炭素数3～18、より好ましくは炭素数4～12、特に好ましくは炭素数6～10のものである。具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ヘプテン-2、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4, 4-ジメチルペンテン-1等を挙げることができる。

【0059】エチレン-α-オレフィンランダム共重合体中、エチレンから誘導される構成単位(以下、「エチレン単位」という)の好ましい割合は、全構成単位中50～98重量%、より好ましくは60～95重量%、特に好ましくは70～90重量%であり、α-オレフィンから誘導されるモノマー単位の好ましい割合は2～50重量%、より好ましくは5～40重量%、特に好ましくは10～30重量%である。

【0060】上記エチレン-α-オレフィンランダム共重合体は、JIS-K7112(23℃)に準拠して測定された密度が好ましくは0.860～0.910g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.870～0.908g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.875～0.906g/cm<sup>3</sup>である。密度が上記範囲を超えると柔軟性が不足し、密度が上記範囲を下回ると低結晶成分のブリードが発生しやすくなるので好ましくない。

【0061】また、上記エチレン-α-オレフィンランダム共重合体は、JIS-K7210(190℃、2、

16kg荷重)に準拠して測定されたMFRが1~50g/10分、好ましくは1.5~40g/10分、さらに好ましくは2~35g/10分である。MFRが上記範囲を超えると、粘度が低くなって積層シート成形時のドロダウンが発生しやすくなり安定性が不足する。また、MFRが上記範囲を下回ると積層シート成形時に流動不良となつて厚み変動を起こす。

【0062】本発明に用いるこのようなエチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、チーグラ触媒、クロム系触媒、メタロセン系触媒など公知の触媒を用いて製造することができる。中でも表面層のプロピレン系重合体と同様にメタロセン系触媒を用いて、主成分のエチレンと従成分の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させたものが特に好ましい。表面層と内部層を共にメタロセン化合物を使用して製造した場合は、生成する重合体のQ値が互いに近づくために、接着性、成形性等が向上するものと推定される。

【0063】これらの触媒を用いた共重合の方法としては、気相法、スラリー法、高圧イオン重合法、溶液法等を挙げることができるが、本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の密度範囲を得るためには、高圧イオン重合法又は溶液法が好適である。

【0064】本発明のポリオレフィン系積層軟質シートの表面層と内部層間の接着は、シートそのままで使用するには特に問題はないが、本シート同士を熱シールなどで接着させる場合には、より強固な層間の接着性が要求される。このような層間接着性を向上させるためには、内部層を構成する樹脂材料として、下記(ア)に示す成分と(イ)に示す成分とからなる樹脂組成物を用いるのが好ましい。

【0065】(ア) MFRが1~10g/10分、好ましくは1.5~8g/10分のエチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体：100重量部

(イ) MFRが11~50g/10分、好ましくは12~40g/10分のエチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体：10~200重量部

【0066】ここで、(ア)成分のMFRが上記範囲を超えると、粘度が低くなつて積層シート成形時のドロダウンが発生しやすくなり安定性が不足する。一方、MFRが上記範囲を下回ると積層シート成形時に流動不良となつて厚み変動を起こす。また、(イ)成分のMFRが上記範囲を超えると、低粘度成分が多くなってブリードの問題が発生し、MFRが上記範囲を下回ると表面層と内部層の接着性の向上が達成できない。

【0067】上記樹脂組成物の各成分の配合割合は、

(ア)成分100重量部に対して(イ)は10~200重量部である。(イ)の配合量が上記範囲を超えると、粘度が低くなつて積層シート成形時のドロダウンが発生しやすくなり安定性が不足する。一方、上記範囲を下回ると表面層と内部層の接着性の向上が達成できない。

【0068】前記内部層を形成する樹脂材料には、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、上記エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体に加えて、更に必要に応じ他の付加的成分を配合することができる。かかる付加的な任意成分としては、通常のポリオレフィン用に使用される酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、結晶造核剤、中和剤、金属不活性剤、着色剤、分散剤、過酸化物、充填剤、蛍光増白剤、及び上記プロピレン系重合体以外の樹脂、エラストマー等が挙げられる。

【0069】(3) 積層構造

本発明のポリオレフィン系積層軟質シートは、上記樹脂材料からなる内部層と、該内部層の両表面側に設けられた計2層の表面層とを必須層として有する積層体である。

【0070】前記シートの好ましい厚みについては、全シート厚みが0.1~3mm、より好ましくは0.1~2mmであり、両表面側の2層の表面層の合計厚みが全シート厚みに対して好ましくは2~40%、より好ましくは3~35%である。表面層の合計厚みが上記範囲を上回ると柔軟性が不足し、上記範囲を下回るとシート成形時の厚みコントロールが困難となるので好ましくない。なお、柔軟性の尺度はJIS-K7127に準拠した引張弾性率で表現することができ、本発明のシートにあっては、縦方向(MD)及び横方向(TD)とも、その引張弾性率は200MPa以下、好ましくは150MPa以下である。

【0071】本発明のポリオレフィン系積層軟質シートは、内部層を形成する樹脂材料と表面層を形成する樹脂材料との熔融粘度比が好ましくは1以上、より好ましくは1.5以上である。ここで、熔融粘度比とは下記式で表される値である。

【0072】熔融粘度比=V2/V1

V1：表面層を形成する樹脂材料の熔融粘度

V2：内部層を形成する樹脂材料の熔融粘度

【0073】なお、本発明でいう熔融粘度とは、(株)東洋精機製作所製のキャピログラフ1Bを用いて温度が230℃、キャピラリーL/Dが10mm/1mm、ピストン押出速度が10mm/分の条件で測定した熔融粘度(poise)である。

【0074】熔融粘度比(V2/V1)が上記範囲を下回ると、積層シートの表面肌荒れが発生して外観不良となり、製品としての価値が損なわれる。また、表面層を構成するプロピレン系重合体のQ値と内部層を構成するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のQ値の差(絶対値)が1.5以下であるように選択することが好ましい。本発明のポリオレフィン系積層軟質シートの製造方法としては特に制限はなく、通常の加工法を採用することができる。例えば、Tダイ法、インフレーション法、カレンダーロール法等の共押出成形機が利用できる。

【0075】より具体的な例を共押出Tダイ成形機で説明すると、各層の押出機に本発明の樹脂材料を各々投入し、190～270℃の温度で加熱溶融混練後、フィードブロックの流路調整機で積層構成とし、Tダイのダイリップより膜状に押し出し、エアーナイフ法やエアーチャンパー法、ポリシングロール法、スイングロール法、ベルトキャスト法、水冷法等で積層溶融膜シートを挟圧冷却した後、引取機で引き取ることにより、所望の積層シートを製造することができる。

【0076】本発明のポリオレフィン系積層軟質シートには、層構成として、上記必須層のほかに他の層を本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じ追加することができる。追加できる他の層としては、再生樹脂、ガスバリア性樹脂、接着性樹脂等からなる層が挙げられる。

【0077】また、本発明のポリオレフィン系積層軟質シートは、表面層のさらに表面に各種添加剤や樹脂を塗布することもできる。塗布するものとしては、例えば帯電防止剤、滑剤、防曇剤等やウレタン系の各種樹脂等が挙げられる。このようにして、引張弾性率が200MPa以下、厚み100μmあたりのヘイズが1.5%以下、表面粗さが25nm以下、好ましくは表面光沢が115%以上のポリオレフィン系積層軟質シートを得ることができる。

【0078】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0079】【実施例1】メタロセン系触媒を用いて重合されたエチレン単位の含量が2.4重量%、密度が0.900g/cm<sup>3</sup>、MFRが6g/10分のプロピレン-エチレン-ランダム共重合体を表面層用樹脂材料とした。この樹脂材料の諸物性は以下の通りであった。溶融粘度：5277ポイズ、デュロメーター硬さ：64重量平均分子量Mw：232,000、数平均分子量Mn：83,700、Q値：2.78

【0080】また、メタロセン系触媒を用いて重合された密度が0.898g/cm<sup>3</sup>、MFRが2.2g/10分、ヘキセン含量が18.5重量%のエチレン-ヘキセン-1ランダム共重合体（日本ポリケム社製、カーネル-KF260）を内部層用樹脂材料とした。この樹脂材料の諸物性は以下の通りであった。

溶融粘度：12,750ポイズ、デュロメーター硬さ：40

重量平均分子量Mw：80,300、数平均分子量Mn：35,500、Q値：2.26

【0081】次に、前記表面層用樹脂材料を230℃に加熱したスクリュウ径45mmの押出機から2種3層構成のフィードブロックの両表面層側に入れ、前記内部層用樹脂材料を230℃に加熱したスクリュウ径65mmの押出機から上記フィードブロックの内部層側に入れた。これらを230℃に加熱した幅500mmのT型ダイスによりシート状に押し出し、20℃の冷却水が内部で循環している2本の鏡面ロール（硬質クロムメッキ加工を施したもの）で挟み冷却固化させて引き取り、積層シートを得た。該積層シートの厚みは両表面層がそれぞれ50μm、内部層が500μmであり、全シート厚みが計600μmであった。

【0082】このシートについて、目視にて外観を観察し、JIS-B0601に準拠して表面粗さ（中心線平均粗さRa）、JIS-K7127に準拠して引張弾性率、JIS-K7105に準拠してヘイズ、JIS-K7105に準拠して表面光沢を、それぞれ測定した。さらにこのシートを2枚重ねて、ヒートシーラーにてシール幅5mm、温度190℃、時間2秒、圧力2kg/cm<sup>2</sup>の条件で接着し、これを手で引き剥がす時の状態を層間接着性として下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

【0083】（層間接着性）

×：簡単に剥がれる。

○：剥がすためにかなり抵抗がある。

◎：剥がれず、母材が切れる。

【0084】【実施例2】表面層及び内部層用の樹脂材料として表1に示したものを使用した以外は、実施例1と同様にしてシートを製造し、評価した。結果を表1に示す。

【0085】【比較例1～2】表面層及び内部層用の樹脂材料として表2に示したものを使用した以外は、実施例1と同様にしてシートを製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0086】

【表1】

評価項目			実施例1	実施例2
素材物性	表面層	MFR	6	6
		C2含有量	2.4	2.4
		融点	135	135
		密度	0.900	0.900
		硬度	64	64
		熔融粘度V1	5,277	5,277
		Mn	83,700	83,700
		Mw	232,900	232,900
		Q値	2.78	2.78
	内部層	グレート	KF260	KS340
		MFR	2.2	3.5
		C6含有量	19	27
		融点	90	60
		密度	0.898	0.880
		硬度	40	37
		熔融粘度V2	12,750	8,420
		Mn	35,500	35,600
		Mw	80,300	69,200
		Q値	2.26	1.94
	熔融粘度比V2/V1		2.4	1.6
シート物性	トータル厚み	μm	600	600
	表面層厚み	表+裏 μm	100	100
	表面層厚み比	%	17	17
	引張弾性率	MD MPa	110	88
		TD MPa	123	90
	ヘイズ (100μm当り)	%	6.3 (1.05)	5.4 (0.9)
	表面光沢	表 %	120	120
		裏 %	130	130
	表面外観 中心線平均粗さ	Ra 目視 nm	良好 14.3	良好 15.5
	層間接着性		◎	◎

【0087】

【表2】

評価項目				比較例 1	比較例 2
素材物性	表面層	MFR		6	10
		C 2 含有量		4.5	3
		融点		140	140
		密度		0.899	0.9
		硬度		66	70
		熔融粘度 V 1		4,093	2,563
		Mn		61,000	51,700
		Mw		264,000	281,000
		Q 値		4.33	5.44
	内部層	グレート		KF260	KF360
		MFR		2.2	3.5
		C 6 含有量		19	19
		融点		90	90
		密度		0.898	0.898
		硬度		40	40
		熔融粘度 V 2		12,750	8,533
		Mn		35,500	31,500
		Mw		80,300	67,500
		Q 値		2.26	2.14
	熔融粘度比 V 2 / V 1			3.1	3.3
シート物性	トータル厚み		μm	600	420
	表面層厚み	表+裏	μm	100	24
	表面層厚み比		%	17	5.7
	引張弾性率	MD	MPa	103	100
		TD	MPa	112	103
	ヘイズ (100μm 当り)		%	10.0 (1.67)	2.2 (0.52)
	表面光沢	表	%	114	109
		裏	%	112	110
	表面外観 中心線平均粗さ	Ra	目視 nm	肌荒れ発生 30.9	肌荒れ発生 29.6
	層間接着性			◎	◎

## 【0088】

【発明の効果】本発明のポリオレフィン系積層軟質シートは、表面外観が良好かつ、高い柔軟性、透明性及び表面硬度を備えた軟質シートであり、これらの物性をすべ

て兼ね備えた軟質シートは従来達成できなかったものである。また、樹脂材料を選ぶことにより、さらに各層の層間接着性を格段に向上させることもできる。

フロントページの続き。

Fターム(参考) 4F100 AK01C AK07A AK07B AK62C  
 AK66A AK66B BA03 BA06  
 BA10A BA10B BA25 EH232  
 GB15 JA06A JA06B JA06C  
 JA13A JA13B JA13C JK07  
 JK12A JK12B JK15 JN01  
 JN21 YY00 YY00A YY00B  
 YY00C